Poly(lactic acid) 기반 생분해성 복합소재의 연구동향

Research Trends of Biodegradable Composite Materials Based on Poly(lactic acid)

김도영 · 이동윤 | Do Young Kim · Dong Yun Lee
Department of Polymer Science and Engineering, Kyungpook National University,
80 Daehak-ro, Buk-Gu, Daegu 41566, Korea
E-mail: dongyunlee@knu.ac.kr

1. 서론

최근 글로벌 친환경 트렌드로 온실가스의 배출을 최대한 줄이고 남은 온실가스를 흡수, 제거하여 실질적인 탄소 배출량 Zero를 달성하는 '탄소중립' 과 자원을 최대한 활용하고 쓰레기를 줄이며 이를 재활용하여 자원을 선순환시키는 '지속가능한 순환경제' 가 각광받고 있다. 이들을 실현하기 위해 유럽연합 공동연구사업(EU Horizon 2020) 및 국내 화이트바이오 산업 활성화 등 국내외 다양한 분야에서 투자 및 연구가 진행되고 있다. 특히, COVID-19 등장과 1인 가구 증가 및 인구 고령화로 인한 소비패턴 변화로 마스크와 같은 위생용품과 택배, 배달용 포장재의 소비가 급격하게 증가하고 있다.[1] 그 결과로 최근 환경부 조사에 따르면, COVID-19 발생 전보다 생활폐기물은 11.2%, 플라스틱 폐기물은 15.6% 증가한 것으로 나타났다. 이러한 문제를 해결하기 위해 포장 및 케이터링, 전자제품, 섬유, 농업, 수산업 등 산업 대부분에서 기존 비분해성 소재를 생분해성 소재로 대체하는 연구가 진행되고 있다.

생분해성 고분자는 사용 후 일정 조건에서 분해되면서 화학적, 물리적 특성이 변하는 고분자로 분해되면 물, 이산화탄소, 질소 및 바이오매스(biomass)로 완전히 전환된다. 이 전환은 빛, 열, 습도와 같은 환경적 요인과 곰팡이, 박테리아 등과 같은 미생물의 작용에 의해 발생한다.[2-5] 이러한 생분해성은 ISO 17088 및 EN 13432, ASTM D6400와 같은 표준 규격에 따라 평가 가능하며, 일반적으로 국내에서는 ISO 14855-1 규격에 의해 표준화된 온도 및 습도, 산소 농도 조건에서 셀룰로오스 대비 180일 이내에 90% 이상 이산화탄소로 전환되어야 한다.[6] 생분해성 고분자는 주로 ester 및 amide, ether 구조를 가지고 있으며, 석유 기반의 원료뿐만 아니라 바이오매스 기반의 원료를 통해 중합할 수 있다.[7] 대표적으로 석유 기반 생분해성 고분자는 poly(caprolactone)(PCL), poly(butylene adipate-*co*-terephthalate)(PBAT), poly(butylene succinate)(PBS) 등이 있으며, 바이오매스 기반의 생분해성 고분자는 poly(lactic acid)(PLA), polyhydroxyalkanoates (PHA), thermoplastic starch(TPS) 등이 있다.

하지만 일반적인 비분해성 고분자와는 달리 생분해성 고분자는 상대적으로 비싼 제조 가격과 사용 전 분해로 인한 물성 저하 등의 약점을 가지고 있다. 따라서 비분해성 고분자를 완전히 대체하기 위해서는 다양한 방법

Author

김도영

2014 경북대학교 고분자공학과 (학사)
2016 경북대학교 고분자공학과 (석사)
2021 경북대학교 고분자공학과 (박사)
2021-현재 경북대학교 고분자공학과 (Post-Doc.)

이동윤

2004 경북대학교 고분자공학과 (학사)
2010 포항공과대학교 화학공학과 (박사)
2010-2012 University of Massachusetts, Amherst (Post-Doc.)
2012-2015 삼성전자 종합기술원 전문연구원
2015-현재 경북대학교 고분자공학과 부교수

을 통한 기본 물성 및 내구성 향상을 위한 연구가 필요하다. 그 중, PLA는 이러한 문제를 해결할 수 있는 생분해성 고분자 중 하나로 PHA, PCL, PBAT에 비해 저렴한 가격 및 높은 인장강도와 모듈러스(modulus), 우수한 투명성 등의 장점을 가지고 있다. 하지만 느린 결정화 속도, 높은 취성(brittleness), 낮은 열 안정성과 수분 취약성으로 인한 가수분해 및 물성저하 등의 단점들을 가지고 있어 이를 보완하는 연구들이 진행되고 있다.[8-10]

본 총설에서는 PLA의 기본 특성을 기술하고, 고분자 및 첨가제와의 용융 블렌딩을 통한 PLA 물성 개선 연구와 이를 활용한 생분해성 복합소재 응용을 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 PLA의 기본 특성

PLA는 aliphatic polyester계 생분해성 고분자로 반복 단위에는 ester 결합과 말단기에는 hydroxyl과 carboxyl group을 가지고 있으며, 이러한 구조로 인해 가수분해 및 미생물에 의한 분해가 가능하다(그림 1).[11-13] 또한, 탄소중립적 관점에서 PLA는 생산의 전 과정 평가(life-cycle assessment) 중 원료부터 생산(cradle-to-factory gate)까지의 이산화탄소 배출량이 0.62 kg CO_2-eq/kg으로 비분해성 고분자에 비해 온실가스 배출량이 매우 낮다(그림 2).[14]

용융온도(melting temperature, T_m) 및 결정화도, 결정화 속도와 같은 PLA의 기본 특성은 분자량과 lactide의 입체 화학적 구조 조성 등에 의해 결정된다.[15,16] 일반적으로 PLA의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)는 60 ℃, T_m은 180 ℃이며 일반적인 비분해성 고분자와 유사한 기계적 물성을 가지고 있다. 하지만 PLA의 사슬은 짧은 반복단위 길이로 인해 semi-rigid 특성의 주 사슬과 느린 사슬 이동성(chain mobility)을 가지고 있어 결정화 속도가 느리다.[11,12] 또한, 낮은 용융강도와 열 안정성, 높은 취성 및 흡습성으로 PLA를 가공 및 응용하는데 제한적이다.[8,9] 특히, PLA는 수분에 매우 민감하여 15분 내에 최대 함수율인 250 ppm까지 흡수할 수 있으며, 수분이 PLA의 가수분해를 촉진시켜 물성을 감소시키므로 용융 블렌딩 전 100 ppm까지

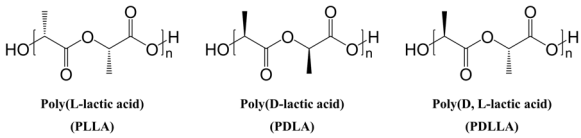

그림 1. PLA의 화학 구조.

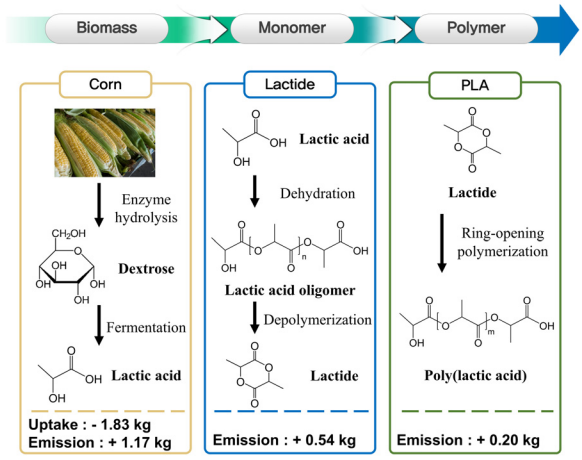

그림 2. PLA 생산 공정과 과정별 이산화탄소 배출량.

건조해야하는 것이 필수로 요구된다.[17,18] 따라서 PLA 기반 블렌딩 및 제품화를 위해서는 PLA의 열적 거동 및 유변학적 거동 등의 기본 특성을 이해하는 것이 중요하다.

PLA의 주된 활용 분야는 1회용 봉투 및 식기류와 같은 생활소비재와 포장재이며, 적용 분야 확대를 위한 PLA의 물성 개선 연구로 다른 고분자와의 블렌딩 및 개질, 첨가제 활용 연구가 진행되고 있다.[8,19-26] 또한, 탄소나노튜브, 셀룰로오스, 무기 나노입자 등을 활용한 기체 차단성 및 전기전도도, 난연성과 같은 기능성을 부여하는 복합재료 연구개발도 진행되고 있다.[27-30]

2.2 첨가제를 이용한 PLA 기반 생분해성 복합소재 연구

2.2.1 가소화 효과를 통한 PLA 연구

가소화는 고분자의 화학 구조를 변화시키지 않으면서 사슬 간 상호작용을 감소시키고 자유 부피(free volume)를 증

표 1. 비분해성 고분자와 생분해성 고분자의 열적, 기계적 물성

Material	T_g (℃)	T_m (℃)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
Low-density polyethylene	-100	98-115	8-20	100-1,000
Polypropylene	-18	175	31-41	100-600
Poly(ethylene terephthalate)	69	265	48-72	30-300
Poly(lactic acid)	45-60	150-162	21-60	2.5-6.0
Poly(butylene adipate-*co*-terephthalate)	-34	115-125	21	670
Poly(caprolactone)	-60 to -65	58-65	21-42	300-1,000

가시켜 탄성 계수와 점도, T_g를 낮춤으로써 가공성 및 유연성, 사슬 이동성을 증가시키는 방법이다. 이를 통해 PLA의 강도는 감소하지만 고유한 취성과 연성(ductility)을 개선하는 방법으로 PLA 가소화 연구들이 진행되고 있다.

PLA 가소화를 위해 acetyl tributyl citrate(ATBC),[31-33] diethyl adipate,[34,35] lactides,[8,36] and polyethylene glycol(PEG)[37,38]와 같은 다양한 가소제를 적용하여 PLA의 열적, 기계적 물성 개선 연구들이 보고되었다. 뿐만 아니라, 최근 PLA의 내열성 및 기체 차단성과 같은 기능성 부여를 위해 나노 필러의 분산용매로 가소제를 사용하는 연구들도 진행되고 있다.[39-42]

구체적으로 다양한 가소제를 적용한 PLA 기반 생분해성 블로운 필름(blown film)의 인열강도 개선 연구,[43] cellulose nanofiber(CNF)의 분산 용매로 triethyl citrate 가소제를 사용하여 PLA matrix에서 CNF의 분산성 증가와 인장강도, 유연성을 동시에 개선하고 필름의 산소 차단성 및 열 안정성 향상시키는 연구 등이 보고되었다(그림 3).[39] 또한, PLA 나노복합재료 제조를 위해 CNF와 ATBC 가소제와의 시너지 효과를 구현하여 인장강도, 모듈러스, 충격강도뿐만 아니라 연신율을 증가시키는 연구,[40] 기핵제와 PEG 가소제의 시너지 효과를 통해 3D 프린터용 PLA 필라멘트의 기계적 특성과 내열성을 향상시키는 연구들이 진행되고 있다(그림 4).[41,42]

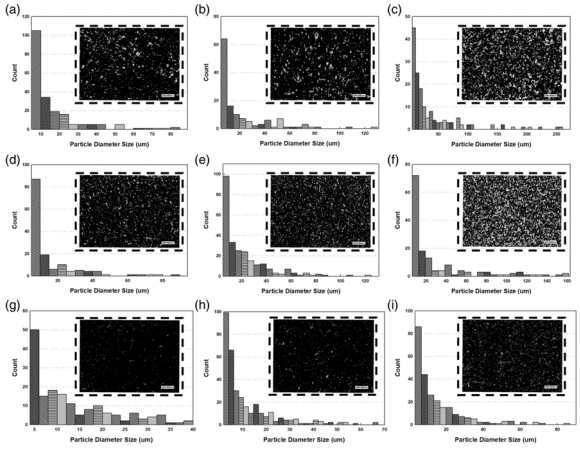

그림 3. PLA 나노복합체에서 CNF 분산도 비교.[39]

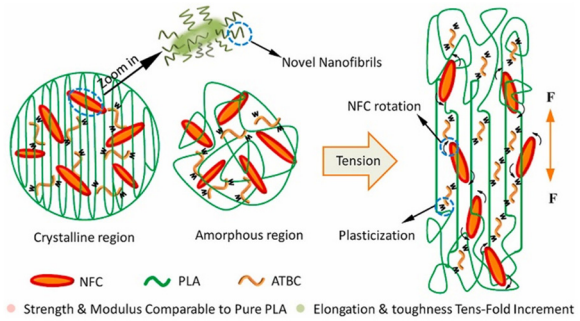

그림 4. PLA matrix에서 나노 필러와 가소제의 시너지 효과 개략도.[40]

2.2.2 반응형 개질제(Reactive Modifier)를 통한 PLA 개질 연구

PLA는 낮은 용융강도와 열 안정성으로 인해 블로운 필름 공정 및 블로우 성형, 발포와 같은 제품으로 성형 시 가공성이 떨어진다.[8-10,44] 또한 성형 중 전단력과 열, 수분 등에 의한 가수분해 및 backbiting reaction, β-scission과 같은 분해 반응으로 분자량이 감소된다.[45,46]

이러한 문제를 해결하기 위한 연구로 반응형 개질제 중 사슬 연장제를 통한 PLA 개질이 있다. 앞서 언급한 것처럼 PLA는 사슬 연장제와 반응할 수 있는 hydroxyl과 carboxyl group 말단기를 가지고 있어 PLA의 사슬 형태를 가지화 및 가교뿐만 아니라 stars, combs, H-shaped 등 다양한 구조를 형성시킬 수 있다(그림 5, 6). 또한, 라디칼 생성과 그라프트 반응을 통해 PLA 사슬에 다양한 관능기를 가진 구조를 만들 수 있다.[47-50]

특히, PLA의 선형 구조를 다양한 형태로 개질함으로써 사슬의 얽힘(entanglement) 및 분자량 증가를 유도하여 전단 점도 변화, 용융강도 개선, strain hardening 현상과 같은 유변학적 물성 변화뿐만 아니라 결정화도, T_g, T_m과 같은 열적 물성도 변화시킬 수 있다. 이러한 개질을 통해 블로운 필름 공정 및 블로우 성형, 발포 등과 같은 다양한 가공 공정에 적용 가능하며, 최근에는 약물 전달 운반체, 조직 공학(tissue engineering), 3D 프린터용 필라멘트 적용 등 다양한 분야에서 연구되고 있다.[9,51-53] PLA 개질을 위한 사슬 연장제는 isocyanate계인 methylene diphenyl diisocyanate,[54-56] hexamethylene diisocyanate[57-60] 등이 있으며, epoxy계로는 multifunctional epoxy-based styrene-acrylic oligomer,[27,28,45,61,62] anhydride계는 pyromellitic dianhydride[59,63-66] 등이 있다. 라디칼 생성 반응형 개질제로는 peroxide계인 lauroyl peroxide,[67,68] dicumyl peroxide[64,66] 등이 있으며, 그라프트

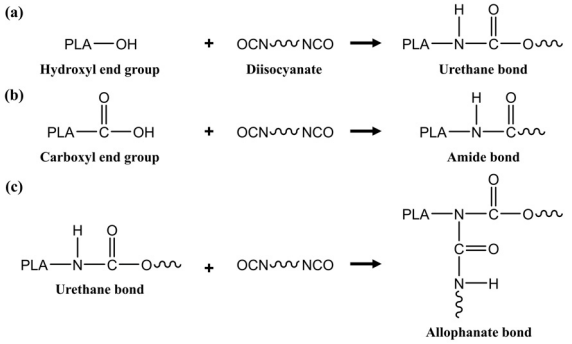

그림 5. PLA와 isocyanate계 사슬 연장제와의 반응 메커니즘: (a) urethane, (b) amide, (c) allophanate 결합 반응.

반응형 개질제는 maleic anhydride (MAH),[50,69,70] glycidyl methacrylate[71,72] 등이 사용되고 있다.

2.3 타 고분자와의 블렌딩을 통한 PLA 기반 복합소재 연구

PLA는 기존 비분해성 고분자를 대체할 수 있는 많은 장점들이 있지만, 낮은 용융강도와 열 안정성, 높은 취성 등과 같은 단점들로 인해 다양한 분야로 확장하는 데 한계가 있다. 이를 해결하는 방법 중 하나로 다른 고분자와의 블렌딩을 통해 단점들을 개선하는 연구가 진행되고 있다.

일반적으로 용융 블렌딩은 고분자 및 첨가제를 활용하여 요구하는 특성을 가진 재료로 변형하는 방법으로 기본적으로 압출 공정을 거친다. 이 공정은 고온 조건에서 스크류(screw)에 의한 전단력에 의해 고분자가 용융되고 첨가제와 혼합되며, 압출 die를 통해 요구되는 특성을 가진 재료를 만들 수 있다.[73,74] 또한 사이드 피더(side feeder), 액체 피더(liquid feeder) 등을 활용하여 다양한 첨가제를 투입할 수 있으며, 투입 순서 및 공정시간 등을 조절하여 요구되는 기능 및 형태를 가진 복합소재를 제조할 수 있다(그림 7).[75-78]

2.3.1 PBAT와의 블렌딩 연구 동향

PBAT는 석유 기반의 생분해성 고분자로 뛰어난 연성과 높은 파단 연신율을 가지고 있으며, 열가소성 탄성체와 유사하게 낮은 탄성 계수를 가지고 있다. 하지만 제조과정 특성상 비싼 가격과 낮은 모듈러스 및 강성(stiffness) 등의 단점이 있어 이를 해결하기 위한 방법 중 하나로 PLA와의 블렌딩을 통해 각각의 특성을 상호보완하는 연구들이 수행되고 있다.

하지만 PLA와 PBAT 간 낮은 계면 접착력과 용해도 파라미터 차이에 의한 비상용성으로 인해 sea-island 모폴로지 구조를 가지며, 이는 PLA/PBAT 복합소재의 기계적 물성에 영향을 미친다. 따라서, PLA와 PBAT 간의 상용성 개선을 위해 PLA와 PBAT 간의 에스테르 교환 반응(transesterification), bi- 및 tri-block 공중합체, 다관능성 반응형 첨가제 같은 상용화제를 활용한 연구들이 진행되고 있다.[79-81]

특히, PLA-PBAT-PLA 및 PLA-PEG-PLA tri-block 공중합체(그림 8), acrylate계 중합체(그림 9) 등과 같은 상용화제를 사용하여 PLA와 PBAT 간의 계면 접착력과 상용성을 증가시키고, PLA/PBAT co-continuous 모폴로지 구조를 유도해 파단 연신율은 약 7-8배, Izod 충격강도는 약 2.2배 개선됨을 보고하였다.[79-81]

2.3.2 PBS와의 블렌딩 연구 동향

PBS는 일반적으로 석유에서 추출한 succinic acid와 1,4-butanediol의 축합중합으로 생산되는 polyester계 생분해성 고분자로 높은 결정성을 가지고 있으며, 내열성 및 유연성, 가공성이 뛰어나 다양한 가공 공정에 적용할 수 있다. 특히, 퇴비화 조건뿐만 아니라 활성 슬러지, 해양 조건에서도 생분해가 되는 장점으로 멀칭 필름, 어구, 어망 등 농업 및 수산업의 제품에 사용되고 있다.[82,83]

PBS와의 블렌딩 연구에서는 주로 PLA의 취성과 결정성, 기계적 물성 향상을 위한 고분자로 활용하는 연구들이 보고되었다.[84-86] PBAT와 마찬가지로 PBS 또한, PLA와 비상용

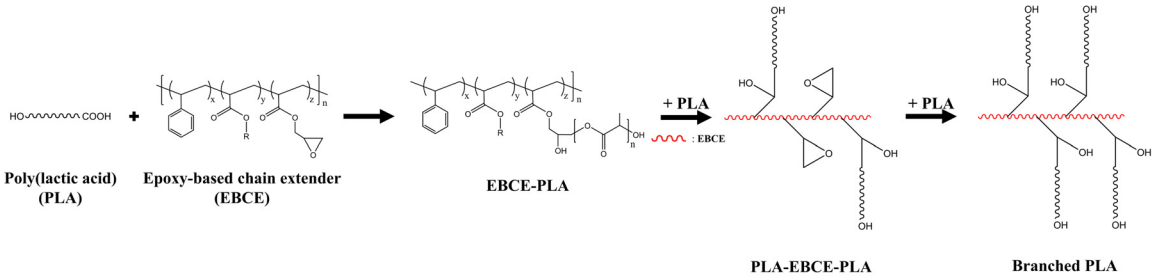

그림 6. PLA와 epoxy계 사슬 연장제 간 반응 메커니즘.

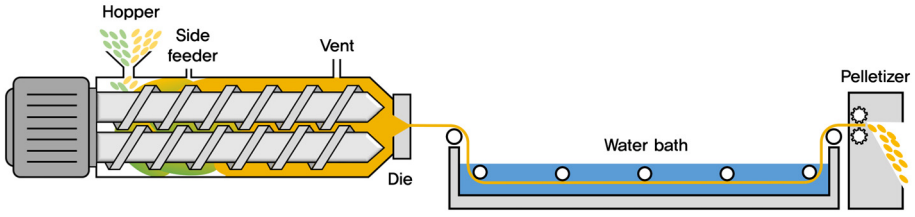

그림 7. 용융 블렌딩을 위한 twin extruder의 개략도.

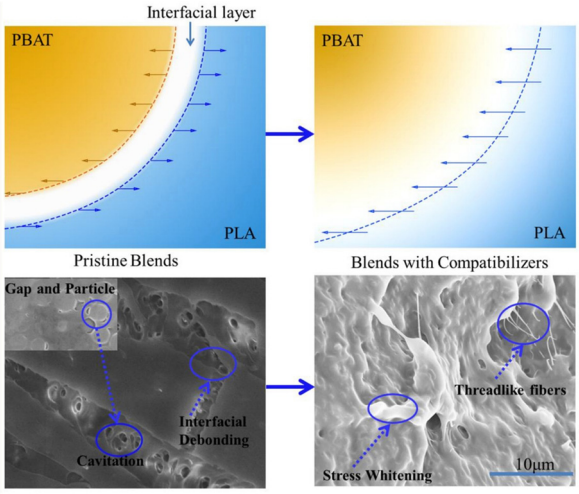

그림 8. PLA-PEG-PLA tri-block 공중합체를 통한 PLA/PBAT 복합소재의 상용성 개선 연구.[80]

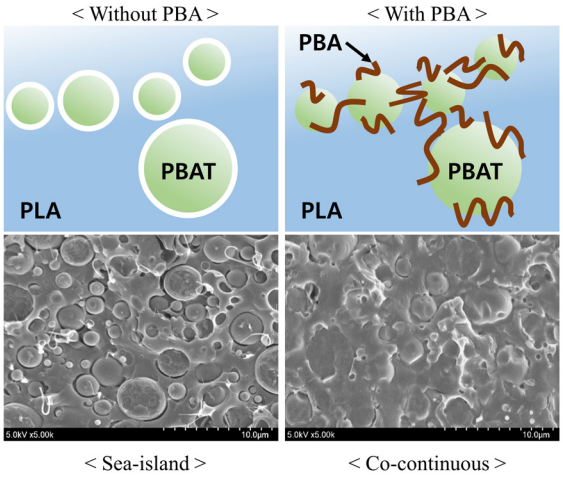

그림 9. Poly(butyl acrylate)를 활용한 PLA/PBAT 복합소재의 충격강도 개선 연구.[81]

성으로 이를 가소제, 반응형 첨가제(그림 10), 공중합체(그림 11) 등을 통해 개선하는 연구들이 수행되고 있다.[87-91]

2.3.3 전분(Starch)과의 블렌딩 연구 동향

전분은 쌀, 감자, 타피오카, 밀 옥수수 등과 같은 식물에서 얻어지는 다당류로서, 사슬 구조는 linear 구조인 amylose와 branched 구조인 amylopectin으로 구성되며, 이들의 비율은 식물에 따라 달라진다. 친수성기인 hydroxyl group이 많이 존재하며, 이것의 분자간 수소 결합으로 인해 열분해 온도(thermal decomposition temperature, T_d)가 T_m 보다 낮다는 특성을 가지고 있다. 따라서 이러한 특성들은 전분의 결정성 및 기계적 물성, 산소 투과성 등에 영향을 미친다.[92-94]

PLA와 전분을 활용하는 연구는 크게 PLA와 전분을 블렌

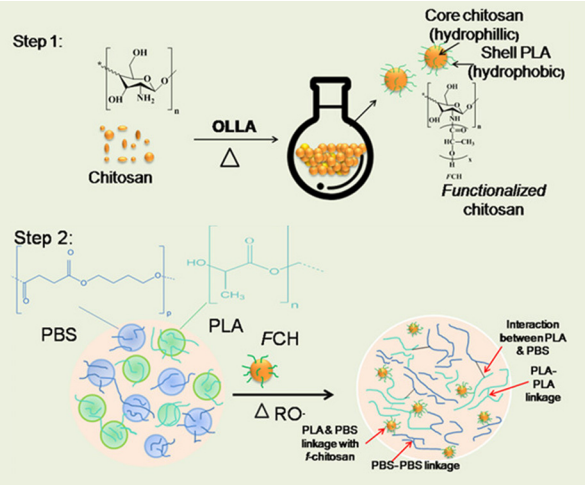

그림 10. 라디칼 생성 반응형 개질제를 활용한 PLA/PBS/개질된 키토산 나노복합소재 연구.[88]

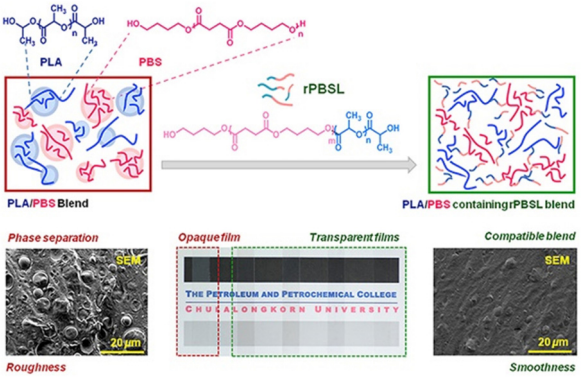

그림 11. Poly(butylene succinate-*co*-lactic acid) 랜덤 공중합체를 통한 PLA/PBS 복합소재의 상용성 개선 연구.[89]

딩하는 연구와 호화(gelatinization)를 통한 TPS 제조 후 이를 PLA와 블렌딩하는 연구로 나뉘고 있다. 특히, 가소제 및 반응형 첨가제를 활용하여 PLA와 전분을 가소화하거나 반응시켜 PLA/전분 복합소재의 물성을 향상시킨 연구들이 다수 보고되었다.[50,95-98]

일반적으로 PLA/TPS 블렌딩 연구에서의 TPS는 가소제, 열, 전단력 등을 활용하여 전분을 호화시켜 사슬 간의 수소결합과 결정을 방해하고 T_g, T_m 등을 낮춰 가공성을 개선시킨 형태이다. TPS의 물성은 전분의 호화에 따라 달라지며, 호화에 미치는 인자는 전분의 구조, 수분, 온도 pH, 가소제, 팽윤제 등이 있다.[99] 일반적으로 상대적으로 소수성인 PLA와 친수성인 TPS는 용융 블렌딩 시 상용성이 떨어지기 때문에 상분리 현상이 나타나고 기계적 물성이 감소하므로 주로 이를 해결하려는 연구들이 수행되었다. 특히, PLA 주 사슬에 MAH 그라프트 반응을 통해 TPS와의 계면 접착력을 개선하거나, PLA-*g*-starch 공중합체와 같은 상용화제, 말

단 반응형 개질제 등을 활용하여 기계적 물성 및 열 안정성이 개선된 PLA/TPS 복합소재를 제조하였다.[45,100-104]

최근 연구 동향으로는 셀룰로오스, 키틴과 같은 바이오매스 기반 나노필러를 활용한 TPS/PLA 복합재료 연구(그림 12)[105-107] 및 expanded polystyrene(EPS)를 대체하기 위한 셀룰로오스/PLA/전분 기반 생분해성 발포체 제조 연구,[108] 3D 프린터용 PLA/TPS 필라멘트 제조 및 열분해 거동 연구가 진행되고 있다.[109]

2.3.4 PHA와의 블렌딩 연구 동향

PHA는 미생물 발효로 만들어지는 polyester계 생분해성 고분자로 미생물의 종류와 탄소원에 따라서 다양한 측쇄(side chain) 구조를 가진 hydroxyalkanoic acids가 존재하며, 단량체의 탄소 개수와 측쇄, 이들의 구성 비율에 따라 다양한 특성을 가질 수 있다.[110] 대표적인 PHA로는 poly(3-hydroxybutyrate)(P3HB), poly(3-hydroxyvalerate)(P3HV), poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate)(PHBV), poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyhexanoate)(PHBH) 등이 있으며, PBS와 유사하게 해양 환경 등 다양한 조건에서도 분해가 가능하다(그림 13).[111] 또한, PHA의 단량체들은 미생물에 의해 생성되므로 하나의 광학 이성질체로 구성되어 결정성이 매우 높으며, 내열성이 우수하고 가수분해 저항성이 뛰어나지만, 높은 취성을 가지고 있으며, T_m과 T_d가 유사하여 가공 공정 및 응용에 제한적이다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방법으로 PHBV와 같이 낮은 결정성과 연성을 가진 PHA 공중합체를 제조하는 방법이 연구되고 있다.[110,112]

PLA/PHA 블렌딩 연구에서 PHA는 주로 PHBV 형태로 적용되는 연구들[113-115]이 보고되고 있으며, 특히 PHBV의 함량이 20 wt% 미만일 때 투명성을 유지하면서 PLA의 인성(toughness)을 증가시키는 연구도 보고되었다.[116] 또한,

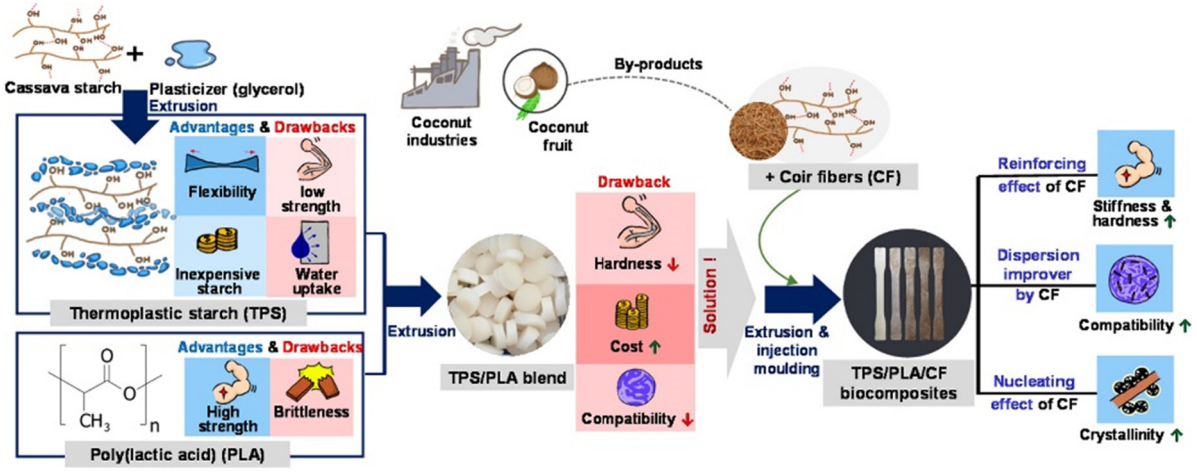

그림 12. Coir fibres로 강화된 TPS/PLA 복합소재 연구.[105]

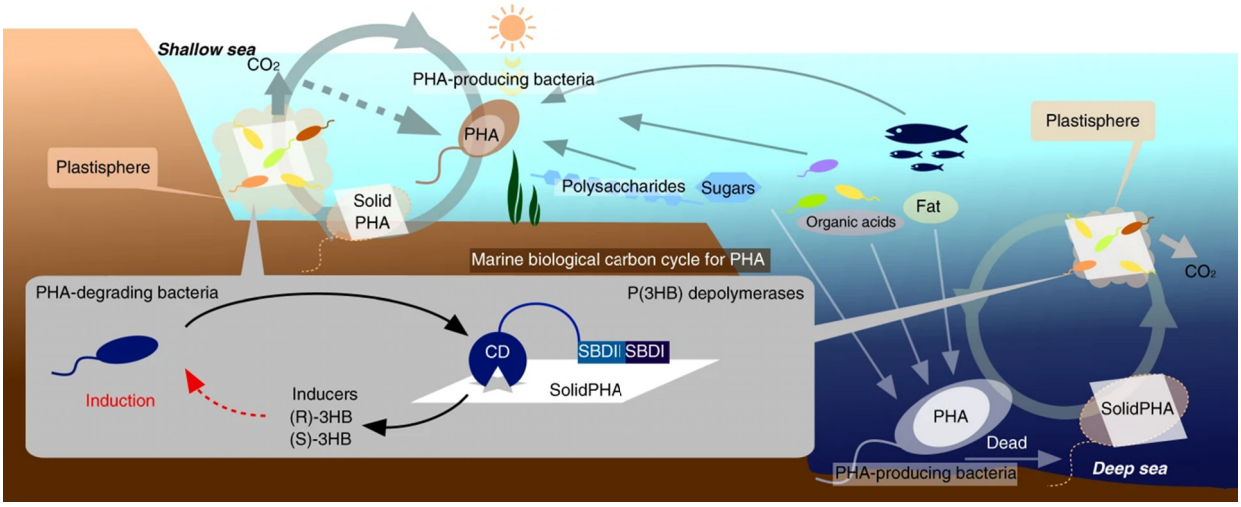

그림 13. 해양에서의 PHA 생분해 순환 모델.[111]

PHA의 분자량 및 구조 변화에 따른 PLA와의 상용성 변화 연구뿐만 아니라 다관능성 반응형 첨가제를 활용한 상용성 개선과 이를 응용한 3D 프린터용 PHBV/PLA 필라멘트 연구들이 진행되고 있다.[52,117]

3. 결론

지금까지 비분해성 소재를 생분해성 소재로 대체하기 위해 많은 연구가 진행되고 있는 PLA의 기본 특성을 기술하고, 첨가제 및 타 생분해성 고분자들과의 용융 블렌딩을 통해 다양한 물성을 구현한 최신 연구 내용을 살펴보았다.

현재 생분해성 고분자의 생산단가는 범용 고분자보다 고가이지만, 상대적으로 저렴한 PLA를 기반으로 PBAT, PBS, starch, PHA 및 바이오매스 기반 필러 등을 활용하여 뛰어난 물성을 확보하고자 하는 연구와 이들을 생산하기 위한 가공기술 개발의 발달로 다양한 산업적 응용 가능성을 보여주고 있다. 게다가 국내외 환경 정책 및 규제와 더불어 친환경에 대한 사람들의 인식과 가치관의 변화는 생분해성 복합소재 분야의 활발한 연구개발과 이를 상용화하려는 움직임에 원동력이 될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. 통계청, "한국의 사회동향 2020", 통계청 통계개발원, 2020.
2. Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu, and S. Aiba, *Int. J. Mol. Sci.*, **10**, 3722 (2009).
3. E. T. Vink, K. R. Rabago, D. A. Glassner, and P. R. Gruber, *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 403 (2003).
4. J. R. Dorgan, H. Lehermeier, and M. Mang, *J. Polym. Environ.*, **8**, 1 (2000).
5. R. Chandra and R. Rustgi, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 1273 (1998).
6. M. Rujnić-Sokele and A. Pilipović, *Waste Manag. Res.*, **35**, 132 (2017).
7. L. Avérous and E. Pollet, *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*, Springer, London, 2012.
8. O. Martin and L. Avérous, *Polymer*, **42**, 6209 (2001).
9. Y. M. Corre, A. Maazouz, J. Duchet, and J. Reignier, *J. Supercrit. Fluids*, **58**, 177 (2011).
10. A. Gandini, *Macromolecules*, **41**, 9491 (2008).
11. H. Xu, L. Xie, Y. H. Chen, H. D. Huang, J. Z. Xu, G. J. Zhong, B. S. Hsiao, and Z. M. Li, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **1**, 1619 (2013).
12. H. Fang, Y. Zhang, J. Bai, and Z. Wang, *Macromolecules*, **46**, 6555 (2013).
13. K. M. Stridsberg, M. Ryner, and A. C. Albertsson, *Degradable Aliphatic Polyesters*, Springer, Berlin, 2002.
14. E. T. Vink and S. Davies, *Ind. Biotechnol.*, **11**, 167 (2015).
15. A. Nijenhuis, D. Grijpma, and A. Pennings, *Polym. Bull.*, **26**, 71 (1991).
16. R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, *Adv. Mater.*, **12**, 1841 (2000).
17. L. NatureWorks, "*Crystallizing and Drying Ingeo™Biopolymer*", NatureWorks LLC, Minnetonka, MN, USA, 2007.
18. L. T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 820 (2008).
19. M. Jonoobi, J. Harun, A. P. Mathew, and K. Oksman, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 1742 (2010).
20. M. González-López, J. Robledo-Ortíz, R. Manríquez-González, J. Silva-Guzmán, and A. Pérez-Fonseca, *Compos. Interfaces*, **25**, 515 (2018).
21. S. H. Lee and S. Wang, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **37**, 80 (2006).
22. L. Wang, W. Ma, R. Gross, and S. McCarthy, *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 161 (1998).
23. M. Akrami, I. Ghasemi, H. Azizi, M. Karrabi, and M. Seyedabadi, *Carbohydr. Polym.*, **144**, 254 (2016).
24. Á. Csikós, G. Faludi, A. Domján, K. Renner, J. Móczó, and B. Pukánszky, *Eur. Polym. J.*, **68**, 592 (2015).
25. P. Ma, X. Cai, Y. Zhang, S. Wang, W. Dong, M. Chen, and P. Lemstra, *Polym. Degrad. Stab.*, **102**, 145 (2014).
26. A. Bhatia, R. K. Gupta, S. N. Bhattacharya, and H. J. Choi, *Korea-Aust. Rheol. J.*, **19**, 125 (2007).
27. N. Najafi, M. Heuzey, and P. Carreau, *Compos. Sci. Technol.*, **72**, 608 (2012).
28. N. Najafi, M. Heuzey, P. Carreau, and P. M. Wood-Adams, *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, 554 (2012).
29. J. M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, and P. Dubois, *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1504 (2013).
30. M. Jamshidian, E. A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, and S. Desobry, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, **9**, 552 (2010).
31. M. B. Coltelli, I. D. Maggiore, M. Bertoldo, F. Signori, S. Bronco, and F. Ciardelli, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1250 (2008).
32. C. H. Tsou, M. C. Suen, W. H. Yao, J. T. Yeh, C. S. Wu, C. Y. Tsou, S. H. Chiu, J. C. Chen, R. Y. Wang, and S. M. Lin, *Materials*, **7**, 5617 (2014).
33. L. Labrecque, R. Kumar, V. Dave, R. Gross, and S. McCarthy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1507 (1997).
34. M. A. Shirai, C. M. O. Müller, M. V. E. Grossmann, and F. Yamashita, *J. Polym. Environ.*, **23**, 54 (2015).
35. M. Shirai, M. Grossmann, S. Mali, F. Yamashita, P. Garcia, and C. Müller, *Carbohydr. Polym.*, **92**, 19 (2013).
36. S. Jacobsen and H. G. Fritz, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1303 (1999).
37. R. M. Taib, S. Ramarad, Z. A. M. Ishak, and M. Todo, *Polym. Compos.*, **31**, 1213 (2010).
38. Z. Gui, Y. Xu, Y. Gao, C. Lu, and S. Cheng, *Mater. Lett.*, **71**, 63 (2012).
39. B. N. Jung, H. W. Jung, D. H. Kang, G. H. Kim, M. Lee, J. K. Shim, and S. W. Hwang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 49536 (2020).
40. L. Xu, J. Zhao, S. Qian, X. Zhu, and J. Takahashi, *Compos.*

Sci. Technol., **203**, 108613 (2021).
41. X. Gao, S. Qi, B. Yang, Y. Su, J. Li, and D. Wang, *Polymer*, **215**, 123426 (2021).
42. S. Wasti, E. Triggs, R. Farag, M. Auad, S. Adhikari, D. Bajwa, M. Li, and A. J. Ragauskas, *Compos. B. Eng.*, **205**, 108483 (2021).
43. D. Y. Kim, J. B. Lee, D. Y. Lee, and K. H. Seo, *Polymers*, **12**, 1904 (2020).
44. K. Hamad, M. Kaseem, M. Ayyoob, J. Joo, and F. Deri, *Prog. Polym. Sci.*, **85**, 83 (2018).
45. H. Li and M. A. Huneault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 134 (2011).
46. R. Khankrua, S. Pivsa-Art, H. Hiroyuki, and S. Suttiruengwong, *Polym. Degrad. Stab.*, **108**, 232 (2014).
47. S. Corneillie and M. Smet, *Polym. Chem.*, **6**, 850 (2015).
48. H. Eslami and M. R. Kamal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 2418 (2013).
49. J. Cailloux, O. O. Santana Pérez, E. A. Franco Urquiza, J. Bou, F. Carrasco, J. Gamez-Perez, and M. L. Maspoch, *Express Polym. Lett.*, **7**, 15 (2013).
50. S. W. Hwang, S. B. Lee, C. K. Lee, J. Y. Lee, J. K. Shim, S. E. Selke, H. Soto-Valdez, L. Matuana, M. Rubino, and R. Auras, *Polym. Test.*, **31**, 333 (2012).
51. Y. Yu, C. K. Chen, W. C. Law, E. Weinheimer, S. Sengupta, P. N. Prasad, and C. Cheng, *Biomacromolecules*, **15**, 524 (2014).
52. M. A. V. Fuentes, S. Thakur, F. Wu, M. Misra, S. Gregori, and A. K. Mohanty, *Sci. Rep.*, **10**, 1 (2020).
53. S. Pilla, A. Kramschuster, L. Yang, J. Lee, S. Gong, and L. S. Turng, *Mater. Sci. Eng. C*, **29**, 1258 (2009).
54. H. Pan, Z. Li, J. Yang, X. Li, X. Ai, Y. Hao, H. Zhang, and L. Dong, *RSC Adv.*, **8**, 4610 (2018).
55. B. H. Li and M. C. Yang, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 439 (2006).
56. W. Zhong, J. Ge, Z. Gu, W. Li, X. Chen, Y. Zang, and Y. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2546 (1999).
57. C. Liu, Y. Jia, and A. He, *Int. J. Polym. Sci.*, **2013** (2013).
58. J. Wang, L. Zheng, C. Li, W. Zhu, D. Zhang, G. Guan, and Y. Xiao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131** (2014).
59. Q. Meng, M. C. Heuzey, and P. J. Carreau, *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, 2010 (2012).
60. J. Tuominen, J. Kylmä, and J. Seppälä, *Polymer*, **43**, 3 (2002).
61. R. Al-Itry, K. Lamnawar, and A. Maazouz, *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, 1898 (2012).
62. Y. M. Corre, J. Duchet, J. Reignier, and A. Maazouz, *Rheol. Acta*, **50**, 613 (2011).
63. T. P. Dawin, Z. Ahmadi, and F. A. Taromi, *Prog. Org. Coat.*, **119**, 23 (2018).
64. J. You, L. Lou, W. Yu, and C. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 1959 (2013).
65. J. Liu, S. Zhang, L. Zhang, and Y. Bai, *Polymer*, **55**, 2472 (2014).
66. J. Liu, L. Lou, W. Yu, R. Liao, R. Li, and C. Zhou, *Polymer*, **51**, 5186 (2010).
67. K. M. Dean, E. Petinakis, S. Meure, L. Yu, and A. Chryss, *J. Polym. Environ.*, **20**, 741 (2012).
68. M. Jafari, N. Jalalifar, and B. Kaffashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 49924 (2021).
69. T. Yu, N. Jiang, and Y. Li, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **64**, 139 (2014).
70. C. Zhou, Q. Shi, W. Guo, L. Terrell, A. T. Qureshi, D. J. Hayes, and Q. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 3847 (2013).
71. J. Liu, H. Jiang, and L. Chen, *J. Polym. Environ.*, **20**, 810 (2012).
72. Y. N. Wang, Y. X. Weng, and L. Wang, *Polym. Test.*, **36**, 119 (2014).
73. H. F. Giles Jr, E. M. Mount III, and J. R. Wagner Jr, "*Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*", William Andrew, Norwich, NY, USA, 2004.
74. A. J. Peacock and A. Calhoun, "*Polymer Chemistry: Properties and Application*", Hanser Publications, Munich, Germany, 2012.
75. C. Martins, N. Larocca, D. Paul, and L. Pessan, *Polymer*, **50**, 1743 (2009).
76. L. T. Vo and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **40**, 8271 (2007).
77. A. Dasari, Z. Z. Yu, and Y. W. Mai, *Polymer*, **46**, 5986 (2005).
78. S. S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, and L. A. Utracki, *Polymer*, **45**, 8403 (2004).
79. Y. Ding, B. Lu, P. Wang, G. Wang, and J. Ji, *Polym. Degrad. Stab.*, **147**, 41 (2018).
80. Y. Ding, W. Feng, B. Lu, P. Wang, G. Wang, and J. Ji, *Polymer*, **146**, 179 (2018).
81. J. B. Lee, D. Y. Kim, K. B. Nam, K. H. Seo, and D. Y. Lee, *Polym. Korea.*, **44**, 689 (2020).
82. J. Xu and B. H. Guo, *Plastics from bacteria*, Springer, Heidelberg, New York, 2010.
83. T. Fujimaki, *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 209 (1998).
84. X. Zhang, Q. Liu, J. Shi, H. Ye, and Q. Zhou, *J. Polym. Environ.*, **26**, 1737 (2018).
85. T. Yokohara and M. Yamaguchi, *Eur. Polym. J.*, **44**, 677 (2008).
86. J. W. Park and S. S. Im, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 647 (2002).
87. R. Supthanyakul, N. Kaabbuathong, and S. Chirachanchai, *Polym. Degrad. Stab.*, **142**, 160 (2017).
88. Monika, A. K. Pal, S. M. Bhasney, P. Bhagabati, and V. Katiyar, *ACS Omega*, **3**, 13298 (2018).
89. R. Supthanyakul, N. Kaabbuathong, and S. Chirachanchai, *Polymer*, **105**, 1 (2016).
90. R. Wang, S. Wang, Y. Zhang, C. Wan, and P. Ma, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 26 (2009).
91. M. Harada, T. Ohya, K. Iida, H. Hayashi, K. Hirano, and H. Fukuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 1813 (2007).
92. R. A. Talja, H. Helén, Y. H. Roos, and K. Jouppila, *Carbohydr. Polym.*, **67**, 288 (2007).
93. Z. Liu, *Innovations in food packaging*, Elsevier, San Diego, 2005.

94. A. Cano, A. Jiménez, M. Cháfer, C. Gónzalez, and A. Chiralt, *Carbohydr. Polym.*, **111**, 543 (2014).
95. S. W. Hwang, J. K. Shim, S. Selke, H. Soto-Valdez, L. Matuana, M. Rubino, and R. Auras, *J. Food Eng.*, **116**, 814 (2013).
96. T. Ohkita and S. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 3009 (2006).
97. S. Jacobsen and H. Fritz, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2799 (1996).
98. Z. Xiong, Y. Yang, J. Feng, X. Zhang, C. Zhang, Z. Tang, and J. Zhu, *Carbohydr. Polym.*, **92**, 810 (2013).
99. D. Lund and K. J. Lorenz, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **20**, 249 (1984).
100. N. Wang, J. Yu, and X. Ma, *Polym. Int.*, **56**, 1440 (2007).
101. M. A. Huneault and H. Li, *Polymer*, **48**, 270 (2007).
102. L. Chen, X. Qiu, Z. Xie, Z. Hong, J. Sun, X. Chen, and X. Jing, *Carbohydr. Polym.*, **65**, 75 (2006).
103. B. Y. Shin, S. H. Jang, and B. S. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 826 (2011).
104. L. Yu, K. Dean, Q. Yuan, L. Chen, and X. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 812 (2007).
105. P. Chotiprayon, B. Chaisawad, and R. Yoksan, *Int. J. Biol. Macromol.*, **156**, 960 (2020).
106. J. Mao, Y. Tang, R. Zhao, Y. Zhou, and Z. Wang, *J. Polym. Environ.*, **27**, 728 (2019).
107. N. Olaiya, I. Surya, P. Oke, S. Rizal, E. Sadiku, S. S. Ray, P. Farayibi, M. S. Hossain, and H. Abdul Khalil, *Polymers*, **11**, 1656 (2019).
108. N. M. Moo-Tun, G. Iñiguez-Covarrubias, and A. Valadez-Gonzalez, *Polym. Test.*, **86**, 106482 (2020).
109. Y. Sun, D. Lee, Y. Wang, S. Li, J. Ying, X. Liu, G. Xu, J. Gwon, and Q. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 49944 (2021).
110. G. Q. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2434 (2009).
111. M. Suzuki, Y. Tachibana, and K. I. Kasuya, *Polym. J.*, **53**, 47 (2020).
112. R. Rai, T. Keshavarz, J. Roether, A. R. Boccaccini, and I. Roy, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **72**, 29 (2011).
113. M. R. Nanda, M. Misra, and A. K. Mohanty, *Macromol. Mater. Eng.*, **296**, 719 (2011).
114. M. Boufarguine, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, and C. Sollogoub, *Macromol. Mater. Eng.*, **298**, 1065 (2013).
115. H. Zhao, Z. Cui, X. Wang, L. S. Turng, and X. Peng, *Compos. B. Eng.*, **51**, 79 (2013).
116. I. Noda, M. M. Satkowski, A. E. Dowrey, and C. Marcott, *Macromol. Biosci.*, **4**, 269 (2004).
117. S. Duangphet, D. Szegda, J. Song, and K. Tarverdi, *J. Polym. Environ.*, **22**, 1 (2014).